



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월26일

(11) 등록번호 10-1532105

(24) 등록일자 2015년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/24 (2006.01) B32B 17/04 (2006.01)
B32B 27/02 (2006.01) B32B 5/26 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7007417

(22) 출원일자(국제) 2008년09월02일

심사청구일자 2013년08월29일

(85) 번역문제출일자 2010년04월05일

(65) 공개번호 10-2010-0070344

(43) 공개일자 2010년06월25일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/075001

(87) 국제공개번호 WO 2009/032809

국제공개일자 2009년03월12일

(30) 우선권주장

0717507.8 2007년09월07일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

KR100180526 B1*

JP평성10146916 A

JP평성05345837 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

사이텍 테크놀러지 코포레이션

미국 멜라웨어 19801 월밍턴 오렌지 스트리트
1209

(72) 발명자

힐, 사缪엘, 제스틴

영국 렉스햄 엘엘13 0엔에스 킹스마일스 로드 로
즈뱅크

프롤로니, 에밀리아노

영국 렉스햄 엘엘12 0이쥐 로즈셋 웨베를리 크레
스센트 5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

차윤근

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 복합 재료 및 그 용도

(57) 요약

(a) 미소좌굴 및 껌입밴드 형성에 대해 향상된 저항성을 갖춘 제1 프리프레그 재료; 및 (b) 박리에 대해 향상된 저항성을 갖춘 제2 프리프레그 재료를 성분으로 포함하는 복합 재료.

(72) 발명자

로파로, 카르멜로

영국 그레스포드 엘엘12 8엔디 체스터 로드 카벤디
쉬 클로즈 4

마스켈, 로빈

미국 아리조나 85048 포넉스 이 히든 뷰 드라이브
88

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 제1 에폭시 수지, 0° 참고 방향(reference direction)으로 정렬된 강화 섬유, 및 불용성 또는 부분 용해성 중합체 입자를 포함하고, 미소좌굴(microbuckling) 및 꺾임밴드(kinkband) 형성에 대해 저항성을 가지는 제1 프리프레그 재료; 및

(b) 복수개의 프리프레그 플레이(plies), 및

(i) 제2 프리프레그 재료의 프리프레그 플레이 사이에 위치한 불용성 또는 부분 용해성 충간(interlaminar) 중합체 입자, 및

(ii) 제2 프리프레그 재료의 프리프레그 플레이 사이에 위치한 하나 이상의 강화 인터리프(reinforcing interleafs)

중 하나 이상

을 포함하는, 제1 프리프레그 재료에 인접하여 배열되어 박리(delamination)에 대해 저항성을 가지는 제2 프리프레그 재료

를 포함하고,

제2 프리프레그 재료의 각 프리프레그 플레이는 제2 에폭시 수지 및 0° 참고 방향(reference direction)에 대해 상대적 각을 형성하는 제2 방향으로 정렬된 강화 섬유를 포함하고,

제1 에폭시 수지는 제2 에폭시 수지의 탄성 계수보다 높은 탄성 계수를 갖는,

복합 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 제1 프리프레그 재료 및 제2 프리프레그 재료내의 불용성 또는 부분 용해성 입자가 폴리비닐 아세테이트, 폴리아마이드, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리알릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리에테르 이미드, 폴리술폰, 폴리에테르 술폰, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 케톤 케톤, 폴리아라미드, 폴리벤조이미다졸, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아마이드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 부티레이트, 이들의 공중합체, 및 고무로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 중합체로 형성되는 복합 재료.

청구항 3

제1항에 있어서, 강화 인터리프가 각각 서로 상이한 조성을 갖는 적어도 두개의 인터리프를 포함하는 복합 재료.

청구항 4

제1항에 있어서, 강화 인터리프가:

- 두 개의 상이한 프리프레그 플레이 사이 영역의 수지가 풍부한 면을 만드는 열가소성 수지 필름;
- 유기나 무기 섬유 또는 이들의 조합으로 만들어진 부직포 직물(nonwoven textile), 베일(veil), 또는 플리스(fleece);
- 유기나 무기 섬유 또는 이들의 조합으로 만들어진 필름 또는 막; 및
- 강화 섬유로 사용되는 것과 다른 섬유와 함께, 유기나 무기 섬유 또는 이들의 조합으로 만들어진 이종 섬유(heterogeneous fiber)

로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 복합 재료.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 제1 프리프레그 재료가 제2 프리프레그 재료의 강화 섬유와는 상이한 강화섬유를 포함하는 복합 재료.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 제1 프리프레그 재료 및 제2 프리프레그 재료가 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 유리 섬유, 알루미나, 지르코니아(zirconia), 실리콘 카바이드(silicon carbide), 다른 화합물 세라믹 또는 금속으로부터 선택된 강화 섬유를 포함하는 복합 재료.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 제1 프리프레그 재료 및 제2 프리프레그 재료가 강화 섬유로서 탄소 또는 흑연(graphite) 섬유를 포함하는 복합 재료.

청구항 8

제1항에 있어서, 제1 애폭시 수지는 3.4 GPa 초과의 탄성 계수를 갖는 복합 재료.

청구항 9

제8항에 있어서, 제2 애폭시 수지는 0.200kJ/m^2 보다 높은 파괴인성 G_0 (fracture toughness)를 갖는 복합 재료.

청구항 10

(a) 제1 애폭시 수지, 0° 참고 방향(reference direction)으로 정렬된 강화 섬유, 및 불용성 또는 부분 용해성 중합체 입자를 포함하고, 미소좌굴(microbuckling) 및 껹임밴드(kinkband) 형성에 대해 저항성을 가지는 제1 프리프레그 재료; 및

(b) 다수 개의 프리프레그 플레이(plies), 및

(i) 제2 프리프레그 재료의 프리프레그 플레이 사이에 위치한 불용성 또는 부분 용해성 층간(interlaminar) 중합체 입자, 및

(ii) 제2 프리프레그 재료의 프리프레그 플레이 사이에 위치한 하나 이상의 강화 인터리프(reinforcing interleafs)

중 하나 이상

을 포함하는, 제1 프리프레그 재료에 인접하여 배열되어 박리(delamination)에 대해 저항성을 가지는 제2 프리프레그 재료

를 동시-경화시키는 단계를 포함하는, 경화된 복합 재료의 제조 방법으로서,

제2 프리프레그 재료의 각 프리프레그 플레이이는 제2 애폭시 수지 및 0° 참고 방향(reference direction)에 대해 상대적 각을 형성하는 제2 방향으로 정렬된 강화 섬유를 포함하고,

제1 애폭시 수지는 제2 애폭시 수지의 탄성 계수보다 높은 탄성 계수를 갖는, 경화된 복합 재료의 제조 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 복합 재료 적층물(laminate) 및 복잡하고 다양한 고성능 복합 재료의 사용에서 이들의 사용을 설계하는 것과 관련된다. 바람직한 실시예에서, 본 발명은 최대화된 노치 특성(notched property)(높은 OHC 및 FHC), 손상 내구성(damage tolerance)(CAI), 및 내손상성(damage resistance)(낮은 박리 면적 및 섬유 파손)을 달성시키기 위해 맞춰진 복합 재료에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 섬유 강화 수지 매트릭스 복합 재료는 항공기 구조 용용과 그와 같은 곳에서 금속을 대체하도록, 고강도(high strength)이고 낮은 중량의 공업 재료로서 사용되는 것이 널리 받아들여지고 있다. 이러한 복합 재료는, 열경화 또는 열가소성 수지 매트릭스로 함침된 유리, 흑연(탄소), 보론, 아라미드 또는 이와 비슷한 것들과 같은 고강도 강화 섬유를 포함하는 프리프레그 재료를 적층함으로써 만들어질 수 있다. 그러한 복합 재료의 중요한 특성은 높은 강도와 강성(stiffness) 및 감소된 중량이다.

[0003] 고분자 수지 및 강화 섬유의 혼합물을 포함하는 프리프레그 재료 조성물은, 구성성분 고분자 수지 및 강화 섬유의 개별적 물리, 화학적 성질로 특징되어 조성물이 특별한 용도로 선택될 수 있게 한다. 전형적으로, 높은 용매 저항성(high solvent resistance), 열주기 저항성(thermal cycling resistance) 등을 부여하는 열경화성 수지 매트릭스 성분이 존재한다. 이와 더불어, 열가소성 수지 성분은 인성 등을 높은 수준으로 부여하기 위해 열경화성 수지에 첨가될 수 있고 강성 및 강도의 높은 수준을 부여하는 강화 섬유가 존재한다.

[0004] 복합 재료는 전통적으로 경화성(curable) 수지 매트릭스 조성물로 함침된 강화 섬유 또는 구조적 직물(structural fabric)로 만들어진 프리프레그 재료를 사용하여 제조된다. 프리프레그 재료의 시트는 주어진 복합 재료의 구조 내에서 레이업, 몰딩, 커링, 및 적층을 위한 크기로 잘려진다. 프리프레그 특성 및 결과 복합 재료의 질은 인성, 강도 및 유연성과 같은 결과 복합재료 특성을 조작하는 것에 의해 조절될 수 있다.

[0005] 첨가물은 인성을 증가시키기 위해 기본 열경화성 수지 매트릭스 배합물(formulation)에 첨가될 수 있다. 적절한 첨가물은 열가소성 물질, 흐름 제어제(flow modifier), 충전제(filler) 등을 포함한다.

[0006] 첨가물은 또한, 프리프레그 함침을 위해 열가소성 수지에 첨가될 수 있다. 이 첨가물은 가소제(plasticizer), 충전제, 흐름 제어제 등을 포함한다.

[0007] 다른 설계 허용(design allowable)은 고려되는 복합 재료를 특징짓는 스트레스 상태, 기하(geometry), 및 경계 조건(boundary condition)에 따른 복합 재료로 설계시에 사용된다. 그러한 설계 허용(design allowable)은 노치 특성이다. 노치 특성은 설계된 구조가 홀(hole)을 포함할 때와 파스너(fastner)가 사용될 때 매우 중요하다. 노치 특성은, 홀이 복합 재료 자체의 부하 지탱 영역(load bearing region)상에 천공(drilled)될 때, 부하를 수용하는 주어진 복합 재료의 능력을 측정한다. 그러한 노치 특성은 충전 홀 인장(FHT:Filled Hole Tension)과 충전 홀 압축(FHC:Filled Hole Compression), 및 열린 홀 인장(OHT:Open Hole Tension)과 열린 홀 압축(OHC:Open Hole Compression)으로 알려져 있다. 이러한 노치 특성은 3mm보다 더 두꺼운 부분에 있어 전형적으로 매우 중요한 설계 허용이다.

[0008] 압축 특성은 일반적으로 강화와 수지 사이의 섬유/매트릭스 경계 뿐 아니라 수지 매트릭스의 특성에 의해서 좌우되는 것에 반해, 인장 성질(tensile property)은 일반적으로 강화 섬유의 특성에 의해 좌우된다.

[0009] 미소좌굴은 복합 재료 적층물이 압축기 내에 적재될 때 일어날 수 있다. 미소좌굴은 복합 재료 내의 강화섬유가 압축 적재 하에 휘어질 때 일어나는 현상이다.

[0010] 미소좌굴은 강화 섬유의 일부 어긋남, 강화섬유 지지대의 결핍, 스트레스 농도 등을 포함한 몇몇 이유로 인해 특별한 위치에서 시작될 수 있다. 일단 미소좌굴이 시작되면, 꺽임밴드(kinkband)로도 알려진 손상된 복합 재료의 밴드의 형성을 초래하면서 복합 재료 전반에 퍼질 수 있다. 미소좌굴의 예가 첨부된 도면의 도면1에서 나타난다.

[0011] 복합 재료를 설계할 때 광범위하게 사용되는 또 다른 설계 허용은 충격 후 압축 강도 (CAI 또는 CSAI : compression strength after impact)이다. CAI는 손상에 견디는 복합 재료의 능력을 측정한다. CAI를 측정하는 실험에서, 복합 재료는 주어진 에너지 충격의 대상이 되고 그 후 압축기 내에 로드된다. 손상 면적 및 찌그러진 깊이(dent depth)는 다음의 충격 및 압축 실험에 앞서 측정된다. 상기 실험 중에, 복합재료는 실험 중 탄성 불안정성이 일어나지 않고 복합 재료의 강도가 기록되는 것을 확실히 하도록 압박된다.

[0012] 사용될 수 있는 당업계에 알려진 몇몇의 접근법이 있다. 인성 개선의 수단들을 찾고자 하는 개발이 지속되고

있으나, 한가지 접근방법은 입자 인성법(toughening), 열가소성 물질, 고무, 코어-헬 고무 등의 입자 인성법, 열가소성 물질의 베일 또는 필름을 사용하는 충간 삽입적층 인성법(interlaminar toughning) 등을 통해 인성을 개선함으로써 CAI를 개선하는 것이다.

[0013] 그러한 한 접근법은 복합 재료의 CAI를 향상시키기 위해 불용성 또는 부분 용해성 입자의 사용을 수반한다. 하지만, 선행기술은 OHC를 향상시키기 위해 특별한 특성을 가진 불용성 또는 부분 용해성 입자의 사용에 대해 설명하지 않는다. 특히, CAI를 향상시키기 위해 불용성 또는 부분 용해성 입자의 사용법은, 상(phase)이 경화 중에 분리되는, 수지에서 용해성인 열가소성 고분자를 사용한다.

[0014] 또 다른 복합 재료의 CAI를 향상시키기 위한 알려진 접근법은, 입자를 다른 프리프레그 재료 플라이 사이의 충간 영역을 변형시키는데 사용하는 것이다. 입자는 충격에 의해 유도되는 박리면의 감소를 야기시키는 복합 재료의 충간 삽입적층 인성(interlaminar toughness)을 향상시킨다. 박리면의 감소는 높은 충격 후 압축 강도에서 변형된다.

[0015] 복합 재료의 또 다른 중요한 특성은 내손상성이다. 높은 내손상성을 갖는 복합 재료는 주어진 충격으로부터 더 적은 손상을 초래할 것이다. 대신, 높은 손상 내구성을 갖는 복합 재료는 다른 수준의 물리적 손상을 초래 할 것이나, 많은 양의 잔류 강도를 유지할 것이다.

[0016] 복합 재료의 노치 압축성을 증명하기 위한 접근법에 대해 제한된 조사가 수행되었다. US-A-5 985 431은 열린 홀 압축 수행을 증명하기 위해 특정 범위에서 특별한 에폭시 수지 성분의 사용에 대해 제시하고 있다. 하지만, 노치 특성을 향상시키기 위해 어떻게 복합 재료를 맞춰야 하는지에 대한 예시는 특허문현 또는 공개문현에서 발견할 수 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 첫번째 양상은 다음을 포함하는 복합 재료를 제공한다:

[0018] (a) 미소좌굴(microbuckling) 및 꺾임밴드(kinkband) 형성에 대한 향상된 저항성을 가지는 제1 프리프레그 재료; 및

[0019] (b) 박리에 대한 향상된 저항성을 가지는 제2 프리프레그 재료.

[0020] 본 발명의 두번째 양상은 다음을 포함하는 복합 재료를 제공한다:

[0021] (a) 내부에 결합된 불용성 및/또는 부분 용해성 입자를 가지는 제1 프리프레그 재료; 및

[0022] (b) 적어도 다음 중 하나로 특징되는 제2 프리프레그 재료:

[0023] (i) 제2 프리프레그 재료 내의 열가소성 성분의 결합;

[0024] (ii) 제2 프리프레그 재료 내의 불용성 또는 부분 용해성 입자의 결합;

[0025] (iii) 제2 프리프레그 재료 층 사이의 불용성 또는 부분 용해성 입자의 결합; 및

[0026] (iv) 제2 프리프레그 재료 층 사이의 하나 이상의 강화 인터리프(strengthening interleaf)의 결합.

[0027] 본 발명의 세번째 양상은, 본 발명의 첫번째 또는 두번째 양상에 따른 복합 재료를 제조하는 방법과 제1 및 제2 프리프레그 재료를 동시 경화(co-curing)하는 것을 포함하는 방법을 제공한다.

[0028] 본 발명의 네번째 양상은, 본 발명의 첫번째 또는 두번째 양상에 따른 복합 재료를 포함하는 제조품(article of manufacture)을 제공한다.

[0029] 본 발명의 추가적 측면은, 같은 재료가 툴이나 다른 플라이에 증착되는 동안 특정 성분을 첨가함으로써, 자동화 되거나 비자동 증착 공정(자동화섬유배치(Automated Fiber Placement), 자동화 테이프 레이(Automated Tape Laying), 연속 테이프 레이 제작(Continuous tape laying manufacturing), 수직법(Hand lay up), 필라멘트 와인딩(Filament winding), 예비형성(Preforming), 편조(braiding), 직조(weaving))을 위해 프리프레그 재료를

맞추는 방법을 제공한다.

[0030] 본 발명의 바람직한 비제한적 형상은 첨부된 청구항 및 명세서에 의해 정의된다.

과제의 해결 수단

[0031] 제1 및 제2 프리프레그 재료는 같은 복합 재료 내에서 동시 경화 될 수 있다. 레이업에서 이러한 프리프레그 재료의 조합을 맞춤으로써, 결과 복합 재료의 노치 압축성, 손상 내구성, 및 내손상성을 상당히 향상시키는 것이 가능하다.

[0032] 프리프레그 재료는 열경화 프리프레그, 열가소성 프리프레그, 수지 주입된 직물(textile), 예비형성품(preform), 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다.

[0033] 제1 프리프레그 재료에 있어서 미소좌굴 및 꺾임밴드 형성에 대해 향상된 저항성은, 예를 들어 불용성 및/또는 부분 용해성 입자의 내부 결합에 의해 이루어질 것이다.

[0034] 제2 프리프레그 재료에 있어서 박리에 대해 향상된 저항성은 적어도 다음 중 하나에 의해 이루어질 것이다;

[0035] (i) 제2 프리프레그 재료 내의 열가소성 성분의 결합;

[0036] (ii) 제2 프리프레그 재료 내의 불용성 또는 부분 용해성 입자의 결합;

[0037] (iii) 제2 프리프레그 재료 층 사이의 불용성 또는 부분 용해성 입자의 결합; 및

[0038] (iv) 제2 프리프레그 재료 층 사이의 하나 이상의 강화 인터리프의 결합.

[0039] 복합 재료 내 프리프레그 재료 플라이의 배열은 바람직하게 선택되는데 이에 따라:

[0040] ● 향상된 미소좌굴 및 꺾임밴드 진전 저항성(propagation resistance)의 프리프레그 재료 플라이는 0⁰플라이에서 사용되고;

[0041] ● 향상된 박리 저항성의 프리프레그 재료는 다른 플라이에서 사용되며, 가장 바람직하게는 0⁰플라이에 이웃하는 플라이에서 사용된다.

[0042] 이러한 배열을 사용함으로, 성분 중 하나만을 사용하여 제조된 복합 재료 보다 높은 노치 압축성, 손상 내구성 및 내손상성 성능을 성취할 수 있다.

[0043] 본 발명은 다른 각도에서 프리프레그 플라이의 다른 백분율을 포함하는 다른 프리프레그 재료 레이업에 적용된다. 전형적으로 사용되는 각도는 0°, 30°, 45°, 60°, 및 90°을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다.

[0044] 로드된 구조에 대해, 전형적으로 0° 방향은 견뎌야하는 가장 높은 로드 부분의 방향이 된다. 프리프레그 재료를 위해, 0°는 프리프레그 재료의 두루마리(roll) 내에서 수직의 섬유방향이다.

[0045] 공개문헌에 의하면, 본 발명은 다른 프리프레그 재료로 만들어진 층과 함께 복합 재료 제조 방법에 의존한다.

[0046] 본 발명은, 미소좌굴 및 꺾임밴드 형성에 대해 향상된 저항성의 복합 재료가 향상된 OHC를 보여준다는 것을 설명한다. 본 발명은, OHC를 향상시키는, 미소좌굴 및 꺾임밴드 형성에 대한 저항성을 향상시키는 방법을 포함하는 것이, 0⁰에서 사용되는 향상된 미소좌굴 및 꺾임밴드 진전저항의 프리프레그 재료 플라이에서 온다는 것을 발견했다. 실시예 2 및 3에 설명되어 있고 하기 명세서에서 서술하듯이, 미소좌굴 및 꺾임밴드 형성에 대한 저항성을 향상시키는 수단은 수지 매트릭스 내의 입자를 제공하는 것에 의해 이루어질 수 있는데, 이는 스트레스 중에 복합 재료 내에의 강화 섬유의 정렬을 유지하고 박리를 유지하는 것처럼 보이는 것에 의한 것이다. 다른 수단은 향상된 수지 매트릭스 시스템이고, 바람직하게는 향상된 계수(modulus)이다. 증가하는 수지 매트릭스 계수에 의한 OHC가 증가한 예는 첨부된 도면의 도면2에서 보여진다.

[0047] 하지만, 미소좌굴 및 꺾임밴드 형성에 대한 저항성을 향상시키는 추가적인 수단은 높은 강도 및/또는 계수 강화 섬유(modulus reinforcing fiber)이다.

[0048] 미소좌굴 및 꺾임밴드 형성에 대한 저항성을 향상시키기 위한 다른 방법은, 수지 매트릭스 및 강화 섬유 사이의 경계면을 강화섬유 표면 처리 및/또는 크기배열(sizing)에 영향을 미치는 것으로써 변형시키는 것을 포함한다.

[0049] 첨부된 도면의 도면3에서 보이는 바와 같이, 프리프레그 재료 레이업은 또한 OHC에 영향을 미치는 것으로 보여

진다.

[0050] 경화된 프리프레그 재료 플라이 두께 및 AW 역시 OHC에 영향을 미칠 수 있다.

[0051] 본 발명은 OHC 실패가 복합체의 박리와 관련되어 있다는 것의 발견에 기초한다. 박리가 CAI 실험에 의해 측정될 수 있기 때문에, 본 발명은 선택된 플라이에서 상승한 CAI와 함께 재료를 사용하는 것이 OHC를 향상시킬 것이라고 설명한다.

[0052] 박리에 대해 향상된 저항성의 복합 재료는 향상된 CAI, G1C, 및 G2C인 것이다. 다양한 방법이 프리프레그 재료를 향상시키는 것으로써 CAI를 향상시키기 위해 결합될 수 있다. 그러한 방법은, 수지 매트릭스에 열가소성 수지를, 수지 매트릭스 또는 프리프레그 재료 층 사이에 입자를, 또는 프리프레그 재료 층 사이의 열가소성 수지를, 필름 베일 등과 함께 인터리프 강화의 도움으로 첨가함으로써 얻어지는 향상된 인성을 통한 것이다.

[0053] 하지만, CAI를 향상시키는 추가적 방법은 강화 섬유 표면의 처리 및/또는 크기배열에 영향을 주는 것에 의해 수지 매트릭스와 강화 섬유 사이의 경계면을 변형시키는 것을 포함한다.

[0054] 향상된 박리 저항성을 가지는 프리프레그 재료 플라이가 비- 0° 플라이에서 사용되고, 가장 바람직하게는 0° 프리프레그 재료 플라이에 인접한 프리프레그 재료 플라이에서 사용된다는 것이 추가적으로 밝혀졌다. 0° 플라이의 언급은 제1(임의의) 참고 방향으로 정렬된 플라이를 의미하는데, 이로써 다른 방향에서 플라이로 특정된 각도는 참고 방향에 대한 각도이다.

[0055] 하기의 본 발명은 초기의 강화 섬유 미소좌굴 및 꺾임밴드 진전 이후의 박리로부터의 OHC 실패을 막는다는 발견에 기초한다. 다른 말로 꺾임 밴드는, 박리 0° 층을 통하여 강화섬유가 회전하면서 박리가 응집하고 성장하는 동안 진전한다. 그와 같이, OHC를 향상시키는 가장 좋은 방법은, 박리 저항성을 향상시키기 위해, 비- 0° 플라이에서 사용된, 가장 적절하게는 0° 프리프레그 재료 플라이에 인접한 프리프레그 재료 플라이에서 사용된, 0° 플라이 및 향상된 CAI의 프리프레그 재료 내의 프리프레그 재료와 향상된 미소좌굴 및 꺾임 밴드 진전 저항성을 사용하는 것으로써 복합체 형성으로 맞춰진 접근법에 의한 것이다. 이는 첨부된 도면의 도면4에서 볼 수 있다. OHC의 추가적인 최적화는, 다른 각도에서 프리프레그 재료 플라이의 다른 백분율을 사용하는 것으로써 최적의 프리프레그 재료 레이업이 정의되는 것에 의해 발견될 수 있다.

[0056] OHC 실험 결과에서의 향상은, 맞춰지지 않은 복합 재료, 즉 하나 이하의 완전히 향상된 방법을 포함하는 복합 재료와의 비교에 기반한다. 첨부된 도면의 실시예 1, 2 및 3은 본 발명의 맞춰진 접근법에 비교하여 기본 복합 재료 특성을 보여준다.

[0057] 복합 재료에 결합할 프리프레그 재료는 다른 접근법을 사용하여 설계되고 생산될 수 있다.

[0058] 맞춰진 인터리프는 다음의 다양한 접근법의 하나 이상을 사용하여 생성될 수 있다:

[0059] ■ 열경화성 수지 필름은 두개의 다른 프리프레그 재료 사이의 영역에 수지가 풍부한 면을 만들기 위해 사용될 수 있고, 상기 열경화성 수지필름은 선택적으로 강화 섬유나 다른 것을 함침하는 수지 매트릭스 내에서와 같은 것이며;

[0060] ■ 유기나 무기섬유 및 사용될 수 있는 이들의 조합으로 만들어진 부직포 직물(nonwoven textile), 베일(veil), 또는 플리스(fleece)가 사용될 수 있고;

[0061] ■ 유기나 무기재료 및 이들의 조합으로 만들어진 필름 또는 막이 사용될 수 있으며, 상기 막은 선택적으로 다른 수준의 투과도를 갖는 막이고;

[0062] ■ 강화 섬유 강화로 사용된 것과는 다르고, 유기나 무기 재료 및 이들의 조합으로 만들어진 이종 섬유(heterogeneous fiber)가 사용될 수 있으며, 이는 또한 맞춰진 인터리프로서도 사용될 수 있다.

[0063] 불용성 또는 부분 용해성 입자는 프리프레그 재료 플라이 사이에 결합될 수 있고/ 또는 어떠한 주어진 프리프레그 재료 플라이의 강화 섬유 사이에 분산될 수 있다. 그러한 입자는 유기 및/또는 무기 재료 또는 이들의 혼성(hybrid), 조합(combination) 및 혼합물(mixture)을 포함하거나 그로써 구성된다. 예를 들어 EP-A-0 707 032, EP-A-0 383 174, EP-A-0 274 899 또는 US-A-4 874 661로부터의 프리프레그 내에서 열가소성 수지 입자를 결합하는 것으로 알려져있다.

[0064] 따라서, 프리프레그 재료의 모두는 한 종류 이상의 입자도 포함한다. 유기 입자를 고려한다면, 다양한 고분자 및 이들의 조합이 사용될 수 있다. 입자는, 폴리비닐 아세테이트, 폴리아마이드, 폴리카보네이트, 폴리아세탈, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리알릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드이미드, 폴리이미드, 폴리에테르 이미드, 폴리술폰, 폴리에테르 술폰, 폴리에테르 에테르 케톤, 폴리에테르 케톤 케톤, 폴리아라미드, 폴리벤조이미다졸, 폴리에틸렌 폴리프로필렌, 폴리아마이드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 부티레이트, 및 이들의 공중합체로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 수지로 만들어질 수 있다.

[0065] 가교제(crosslinking agent)는 가교 결합을 만드는 입자 형성에 사용될 수 있다.

[0066] 입자는 또한 열가소성과 열경화성 수지, 탄성중합체와 가교된 탄성중합체(즉: Zeon Chemicals inc.에서 판매되는 DuoMod DP5045)의 혼합물이 될 수 있다.

[0067] 무기 입자는 유리, 실리카, 탄소 금속을 포함할 수 있다.

[0068] 특정 발명의 입자 크기 분포는 바람직하게 1 μm 내지 150 μm 의 한계 내의 어떤 범위에 걸쳐있다.

[0069] 본 발명은 또한 불용성 또는 부분 용해성 고분자 입자의 사용이 수지 시스템의 OHC를 21%이상으로 증가시킨다는 것을 훌륭하게 설명한다. 다양한 요인이 증가에 영향을 미치고 입자 타입을 수지 타입에 맞추는 것이 바람직하다.

[0070] 40 μm 내지 60 μm 의 다양한 평균 크기를 갖는 다른 입자와 다른 수지 시스템을 사용하여 수행된 실험이 아래 표 1에서 보여진다.

표 I

| 입자 | 설명 | 997 OHC (50:40:10) 기준치 대비 % 향상 | 5276-1 OHC (50:40:10) 기준치 대비 % 향상 | 비-상업적인 시스템 |
|-------------|------------|--------------------------------------|---|---------------|
| PEKK | 반결정 TP 중합체 | +11.2% | +10.3% | 21.3% |
| DP5045 | 예비 형성된 고무 | - | - | 6.4% |
| PPO- HPP820 | 반결정 TP 중합체 | +5% | +8.6% | |
| TN | Toray 입자 | -1.6% | 0% | |
| TR55 | 비결정 TP 중합체 | -4.6% | -3.4% | |
| P84 | 비결정 TP 중합체 | -3.2% | 0% | |
| P84HT | 비결정 TP 중합체 | -1.4% | | -3.4% |

[0072]

[0073] 이 표는 수지 및 입자 타입에 따른 OHC의 증가를 설명한다. PEKK, PPO 및 DP5045를 포함하는 입자는, TN, TR55, P84 및 P84NT가 중간값을 나타나는데 비해 OHC 수행에 있어 향상됨을 보여준다.

[0074]

레이업의 각 플라이를 위한 프리프레그 내의 맞춤형 섬유는 또한 프리프레그 재료 내에서 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 후보 섬유는 1 μm 내지 150 μm 범위일 수 있는 직경, 1GPa 내지 700GPa의 계수, 200MPa 내지 10,000MPa의 인장 강도를 가질 수 있다. 섬유는 유기물, 특히 폴리 파라페닐렌 테레프탈아마이드와 같은 경직된 중합체 또는 무기물이 될 수 있다. 무기 섬유 가운데서 "E" 또는 "S"와 같은 유리섬유 또는 알루미나 지르코니아, 실리콘 카바이드, 다른 화합물 세라믹 또는 금속이 사용될 수 있다. 매우 적절한 강화 섬유는 탄소, 특별히 흑연이다. 본 발명에서 특별히 유용한 것으로 발견된 흑연 섬유는 상표가 T40/800, T650-35 및 T300인 Cytec Carbon Fibers, 상표가 T300, T700, T800S, T800-HB, T1000G, M46J, M50J, M55J, M60J인 Tory, 상표가 AS4, AS7, IM7, IM8, 및 IM9인 Hexcel, 상표가 HTA, HTS, UTS, IMS인 Toho Tenax에 의해 공급되는 것이다.

역반응 없이 수지에서 용해성인 것 또는 본 발명에 따른 섬유 및 열경화/열수지 조성을 모두에 결합한다는 관점에서, 유기나 탄소섬유는 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물과 양립가능한 재료로 크기배열 되지 않거나 크기배열된다. 특히 탄소 또는 흑연 섬유가 예폭시 수지 전구체로 크기배열되지 않거나 배열된다. 무기 섬유는 바람직하게 섬유와 고분자 조성물에 결합된 재료로 크기변형되고 그 예는 유리 섬유에 적용된 유기실란 커플링 제이다.

[0075] 강화섬유 특성은 다른 표면 처리를 사용하는 적용에 추가적으로 맞춰질 수 있다.

[0076] 첫번째 조성물 재료는 바람직하게는 각각 강화 섬유, 및 당업계에 잘 알려진, 예를 들어, EP-A-0 311 349, EP-A-0 707 032, 및 WO-A-02/16481 중 어디에나 공개되어 있는 하나 이상의 재료를 함유하는 수지 매트릭스를 포함한다.

[0077] 제1 프리프레그 재료는 바람직하게는 강화 섬유 및 총간 입자와 함께 높은 계수 예폭시 수지로부터 선택된 수지

매트릭스를 포함한다. 바람직한 수지는 3.4GPA보다 높은 탄성 계수를 갖는다. 바람직한 수지의 예는, Cytec Industries Inc.에서 제조되는 Cycom 977-3 및 Cycom 997이다. 바람직한 충간 입자는 10 내지 40micron 사이의 입자 크기 분포인 PEKK, PPO를 포함한다.

[0078] 제2 프리프레그 재료는 바람직하게는 강화섬유 및 충간 입자와 함께 높은 인성 에폭시 수지로부터 선택된 수지 매트릭스를 포함한다. 바람직한 수지는 0.200kJ/m²보다 높은 파괴인성 G₀를 가지는데, 여기서 G₀은 새로운 균열 면적을 형성하는데 임계변형에너지 방출속도이다. 적절한 수지 시스템의 예는 Cytec Industries Inc.에서 제조되는 Cycom 977-2를 포함한다.

제1 프리프레그 재료 및 제2 프리프레그 재료는 적어도 두 개의 다른 강화 섬유를 포함할 수 있고, 제1 프리프레그 재료는 제2 프리프레그 재료의 강화 섬유와는 다른 강화 섬유를 포함할 수 있다.

[0079] 바람직한 충간 입자는 10 내지 40micron 사이의 바람직한 입자 크기인 DP5045, P84, Nylon, PPO 및 PPS를 포함한다. 본 발명에서 바람직한 충간 입자를 포함하는 시스템의 예는, Cytec Industries Inc.에서 제조되는 Cycom 5276-1을 포함한다.

[0080] 레이업의 각 플라이를 위한 프리프레그 재료 내의 맞춤형 수지 매트릭스 역시 사용될 수 있다. 수지 매트릭스의 다른 특성은 수지 매트릭스 화학적 성질을 바꿈으로써 변화될 수 있다. 다음의 특성은 본 발명에 적합하게 변형될 수 있다: 항복강도(Yield strength), 계수(modulus), 섬유 가흡수성(Fiber wetting capability), 상분리(phase separation), 인성(toughness), T_g, 가교밀도(Crosslink density).

[0081] 일반적으로, 본 발명에서 사용되는 어떠한 수지 매트릭스도 열가소성 또는 열경화성 수지를 본질적으로 포함하거나 그로써 구성될 수 있다. 바람직하게는 프리프레그 재료 레이업은, 0° 프리프레그 재료 플라이 내에서 수지 매트릭스가 다른 프리프레그 재료 플라이 내의 수지 매트릭스보다 높은 탄성계수를 가지는 것으로 설계된다. 바람직하게는, 열경화성 수지는 에폭시 수지, 첨가중합 수지, 특히 비스-말레이미드(bis-maleimide) 수지, 포름알데하이드 축합 수지, 특히 포름알데하이드-페놀 수지, 시아네이트 수지, 이소시아네이트 수지, 페놀릭 수지 및 이들의 둘 이상의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있는 열경화성 수지가 사용되며, 이는 바람직하게는 방향족 디아민, 방향족 모노프라이머리(monoprimar) 아민, 아미노페놀, 폴리히드릭 폐놀, 폴리히드릭 알콜, 폴리카복실산 및 그와 같은 것 또는 이들의 혼합물, 시아네티트 에스테르 수지, 벤즈이미다졸, 폴리스티릴 피리딘, 폴리이미드 또는 페놀릭 수지로 구성되는 하나 이상의 화합물 그룹의 모노 또는 폴리-글리시딜 유도체로부터 얻은 에폭시 수지이다. 첨가-중합 수지의 예는 아크릴릭, 비닐, 비스-말레이미드 및 불포화 폴리에스테르이다. 포름알데하이드 축합 수지의 예는 유레아, 멜라민 및 폐놀이다. 더욱 바람직하게는, 열경화 매트릭스 수지는, 예를 들어 EP-A-0311349, EP-A-0365168, EP-A-91310167.1 또는 PCT/GB95/01303에서 공개된 것과 같이 상온에서 액체인 적어도 하나의 에폭시, 시아네이트 에스테르, 또는 페놀릭 수지 전구체를 포함한다. 바람직하게는 열경화성 수지는 에폭시 수지이다.

[0082] 에폭시 수지는, N,N,N',N'-테트라글리시딜 디아미노 디페닐메탄(예, Huntsman에서 판매되는 "MY 9663", "MY 720", 또는 "MY 721") 50°C에서 점성도 10-20Pa s;(MY 721은 MY 720의 버전보다 낮은 점성도이고 더 높은 사용온도를 위해 설계되었다);N,N,N',N'-테트라글리시딜-비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소-프로필벤진(예, Hexion에서 판매되는 Epon 1071) 110°C에서 점성도 18-22Poise; N,N,N',N'-테트라글리시딜-비스(4-아미노-3,5-디메틸페닐)-1,4-디이소프로필벤진, (예, Hxion에서 판매되는 Epon 1072) 110°C에서 점성도 30-40Poise; p-아미노페놀의 트리글리시딜 에테르(예, Huntsman에서 판매되는 "MY 0510"), 25°C에서 점성도 0.55-0.85Pa s; 바람직하게는 25°C에서 8-20Pa의 점성도; 바람직하게는 이는 적어도 사용된 에폭시 성분의 25%이 되는 것으로 여겨지고; 2,2-비스(4,4'-디히드록시 폐닐) 프로판과 같은 비스페놀A의 디글리시딜 에테르 기반 재료(예, Dow에서 판매되는 "DE R 661" 또는 Hexion에서 판매되는 "Epikote 828"), 및 바람직하게는 25°C에서 점성도 8-20Pa s의 노보락(Novolak) 수지; 폐놀 노보락 수지의 글리시딜 에테르(예, Dow에서 판매되는 "DEN 431" 또는 "DEN 438"), 본 발명에 따른 조성물을 만드는데 바람직한 정도의 낮은 점성도 급의 다양성 ; 디글리시딜 1,2-프탈레이트, 예, GLY CEL A-100; 낮은 점성도 급인 디히드록시 디페닐 메탄(비스페놀F)의 디글리시딜 유도체(예, Huntzman에서 판매되는 "PY 306")으로부터 선택될 수 있다. 다른 에폭시 수지 전구체는 3',4'-에폭시사이클로헥실-3,-4-에폭시사이클로헥산 카복실레이트와 같은 사이클로알리파틱(예, Ciba Geigy에서 판매되는 "CY 179") 및 Hexion의 "베이클라이트(Bakelite)" 범위 내에 있는 것을 포함한다.

[0083] 시아네이트 에스테르 수지는 일반식 NCOAr(YxArm)qOCN 및 올리고머의 하나 이상의 화합물 및/또는 폴리시아네이트 에스테르와 이들의 조합으로부터 선택될 수 있고, 상기 Ar은 단일 또는 융합된 방향족화합물 또는 치환된 방향족 화합물과 이들의 조합이고 그 사이 핵은 오쏘, 메타 및/또는 파라 자리에 결합되며 x=0 내지 2까지이고 각

각 m 과 q=0 내지 5이다. Y는 산소, 카보닐, 황, 황 산화물, 화학결합, 오쏘, 메타, 및/또는 파라자리에 결합된 방향족 화합물 및/또는 CR2에서 선택된 가교 단위(linking unit)이며, 상기 R1 및 R2는 수소, 푸루오르화 알칸과 같은 할로겐화 알칸 및/또는 치환된 방향족 화합물 및/또는 탄화수소 단위이고, 여기서 상기 탄화수소 단위는 단일 또는 다중으로 가교되어있으며, 각 R1 및/또는 R2와 P(R3R4R'4R5)에 대해 최대 20개 탄소로 구성되고, 여기서 R3은 알킬, 아릴 알콕시, 또는 히드록시이며, R'4는 R4와 같고 단일 가교된 산소 또는 화학결합일 수 있으며, R5는 이중 가교된 산소 또는 화학 결합 또는 Si(R3 R4R'4R6)이고, 여기서 R3 및 R4, R'4는 상기 P(R3R4R'4R5)로 정의되고, R5는 상기 R3과 비슷하게 정의된다. 선택적으로, 열경화성 수지는 본질적으로 페놀/포름알데하이드에서 유도된 노보락 또는 이들의 디사이클로펜타디엔 유도체의 시아네이트 에스테르로 구성되어있고 그 예로 Dow Chemical Company에서 판매되는 XU71787을 들 수 있다. 페놀릭 수지는 메타날(methanal), 에타날(ethanal), 벤즈알데하이드 또는 푸르푸르알데하이드(furfuraldehyde)와 같은 알데하이드 및 페놀, 크레솔, 디히드릭 페놀, 클로로페놀 및 (페놀, 3- 및 4-크레솔(1-메틸, 3- 및 4- 히드록시 벤진), 카테콜(2-히드록시 페놀), 레조르시놀(1,3-디히드록시 벤진) 및 퀴놀(1,4-디히드록시 벤진)과 같은) C1-9 알킬 페놀과 같은 페놀류로부터 유도된 어떤 알데하이드 중합 수지로부터도 선택될 수 있다. 바람직하게는 페놀릭 수지는 크레솔 및 노보락 페놀을 포함한다. 적절한 비스말레이미드 수지는 반응성 작용기로서 말레이미도 그룹을 포함하는 열경화성(heat-curable) 수지이다.

[0084] 본 명세서에서 사용되는 비스말레이미드라는 용어는 다른 언급이 없으면, 모노-, 비스-, 트리스-, 테트라키스, 및 더 높은 작용성의 말레이미드 및 이들의 혼합물 역시 포함한다. 약 두개의 평균 작용기가 있는 비스말레이미드 수지가 바람직하다. 이로써 정의되는 비스말레이미드 수지는, 무수말레인산(maleic anhydride) 또는 메틸무수말레인산과 같은 치환된 무수말레인산과 방향족화합물 또는 지방족 디- 또는 폴리아민의 반응에 의해 제조된다.

[0085] 합성의 예는 예를 들어, U.S.특허 Nos. 3,018,290, 3,018,292, 3,627,780, 3,770,691, 및 3,839,358에서 발견될 수 있다. 디- 또는 폴리아민으로부터 비슷하게 제조되지만 무수말레인산, 무수말레인산 또는 치환된 무수말레인산과 사이클로펜타디엔과 같은 디엔(diene)의 Diels-Alder 반응 생성물로 치환된 긴밀하게 관련된 나디시미드(nadic imide) 수지 역시 유용하다. 본 명세서 및 청구항에서 사용되는 비스말레이미드라는 용어는 나디시미드 수지를 포함할 것이다. 바람직한 디- 또는 폴리아민 전구체는 지방족 및 방향족 디아민을 포함한다. 지방족 디아민은 직쇄형, 분지형이나 고리형일 수 있고 헤테로원자를 포함할 수 있다. 그러한 지방족 디아민의 많은 예는 상기 언급된 참고문헌에서 발견될 수 있다.

[0086] 특별히 바람직한 지방족 디아민은 헥산디아민, 옥탄디아민, 테칸디아민, 도데칸디아민, 및 트리메틸헥산디아민이다. 방향족 디아민은 단일핵(mononuclear) 또는 다중핵(polynuclear)일 수 있고 융합된 고리 시스템 역시 포함할 수 있다. 바람직한 방향족 디아민은 페닐렌디아민; 톨루엔디아민; 다양한 메틸렌디아닐라인이고 특히, 4,4'-메틸렌디아닐라인; 나프탈렌디아민; H2N-Ar[X-Ar]nNH2 식과 상응하거나 비슷한 다양한 아미노-말단의 폴리아릴렌 올리고머이고, 상기 Ar은 개별적으로 단일-, 또는 다중핵 아릴렌 라디칼이며, 각 X는 각각 -O-, -S-, -CO2-, -SO2-, -O-CO-, C1-C10 낮은 알킬, C1-C10 할로겐화 알킬, C2-C10 낮은 알킬렌옥시, 아릴렌옥시, 폴리옥시알킬렌 또는 폴리옥시아릴렌일 수 있고, 상기 n은 약 1 내지 10의 정수; 및 일차 아미노알킬 말단의 디- 및 폴리실옥산이다. 특히 유용한 것은 몇몇의 비스말레이미드를 포함하는 비스말레이미드 "공정(eutectic)" 수지 혼합물이다. 그러한 혼합물은 일반적으로 개별적 비스말레이미드보다 상당히 낮은 녹는점을 갖는다. 그러한 혼합물의 예는 U.S.특허 Nos. 4,413,107 및 4,377,657에서 발견될 수 있다. 몇몇의 그러한 공정 혼합물을 상업적으로 구입 가능하다.

[0087] 수지 매트릭스는 또한 열가소성 수지일 수 있다. 열가소성 수지는 결정, 반결정 또는 비결정 중합체일 수 있다. 적절한 열가소성 수지의 예는 폴리아마이드, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설플라이드, 폴리알릴레이트, 폴리에스테르, 폴리아미드아미드, 폴리아미드, 폴리에테르 이미드, 폴리슬론, 폴리에테르 술론, 폴리에테르 에테르 캐톤, 폴리아라미드, 폴리벤조아미디졸, 폴리에틸렌 폴리프로필렌, 폴리아마이드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 부티레이트, 및 이들의 공중합체를 포함한다.

[0088] 복합 재료 내의 경화된 플라이 두께 또는 강화 섬유 면적 무게는 복합 재료 특성을 맞추는데 사용될 수 있다. 적절한 경화된 플라이 두께의 예는 50micron 내지 1000micron의 범위이다. 적절한 섬유 면적 무게 AW의 예는 50gsm 내지 100gsm의 범위이다.

[0089] 본 발명은 성분이 매뉴얼 또는 자동화된 공정을 사용하여 제조되는 동안, 일반적으로 인터리프, 입자, 수지 및 변형제(modifier)를 도입하는 것에 의해 수행될 수 있다.

[0090] 바람직한 실시예에서, 프리프레그 재료 표면상에 입자 및 인터리프를 아래로 내리는 것처럼 침착시킬 수 있는 자동화된 헤드(head)가 사용된다. 이는 프리프레그 재료를 "제자리로(in-situ)" 맞추도록 한다.

[0091] 적절한 공정의 예는 자동화섬유배치(Automated Fiber Placement), 자동화 테이프 레이(Automated Tape Laying), 연속 테이프 레이 제작(Continuous tape laying manufacturing), 수직법(Hand lay up), 및 필라멘트 와인딩(Filament winding)을 포함한다.

발명의 효과

[0092] 본 발명은, 결과 복합 재료의 노치 압축성, 손상 내구성, 및 내손상성을 향상시키기 위해, 같은 복합 재료 내에서 다른 프리프레그 재료를 사용하는 것에 의해, 기존 복합 재료의 문제점을 놀랍게 극복한다.

도면의 간단한 설명

[0093] 도면1은 휘어짐(buckling)을 묘사한 현미경사진을 나타낸다.

도면2는 증가하는 수지 매트릭스 계수에서 OHC에 대한 영향을 그래프로 묘사한 것을 나타낸다.

도면3은 일부 OHC 강도 데이터를 나타낸다.

도면4는 입자 위치를 조절하는 기능으로써 OHC를 나타낸다.

도면5는 실시예에서 사용되는 쿠폰의 치수를 표시한 것을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0094] 본 발명은 다음의 실시예의 방법으로 더욱 상세하게 설명될 것이다.

실시예1

[0095] 수지 혼합물은 표1에 설명된 성분을 사용하여 제조된다:

표 1

| 성분 ID | 성분 | 상표 이름 | 양 |
|-------|--|-----------------|-------|
| 1 | 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 (tetraglycidyl diaminodiphenylmethane) | Araldite MY721 | 15.36 |
| 2 | 트리글리시딜-p-아미노페놀 (triglycidyl-p-aminophenol) | Araldite MY0510 | 35.84 |
| 3 | 3-3'-디아미노디페닐술폰 (3-3'-diaminodiphenylsulfone) | 33'DDS | 23.81 |
| 4 | PES:PEES 공중합체 | 내부제품 | 25.00 |

[0098] 성분1 및 2를 이축 믹서(two shaft mixer)의 용기 내에 넣었다. 성분4가 첨가되었다. 수지 매트릭스는 120°C까지 가열되고 성분4가 완전히 녹을 때까지 저었다. 온도는 70°C까지 낮아졌고, 성분3이 수지 매트릭스에 첨가되었다. 성분3은 수지 매트릭스에 분산되거나 용해되었다. Toho Tenax(일본)으로부터의 중간 계수 강화 탄소 섬유 IMS 12k는, 평방 미터 당 190gram의 강화 섬유 면적 무게로 단방향 섬유(unidirectional fabric)를 생성하는데 사용되었다. 수지 혼합물은 평방 미터당 51gram의 면적 무게로 필름이 형성되었다. 두개의 필름은 프리프레그 재료를 내기 위해 강화섬유와 결합되었다.

[0099] 프리프레그 재료는 다음의 적층 순서(stacking sequence), [+45/90/-45/0/0/+45/0/-45/0/0]를 사용하여 판(panel)에 쌓였고, 그 후 오토클레이브에서 경화되었다. 경화 중에 온도는 2C/min 내지 180C/min의 속도로 증가되었다. 180C에서 2h동안 머무른 후에, 판은 약 3C/min에서 상온으로 냉각되었다. 6.5Bar 압력이 경화 순환(cure cycle)중에 판에 적용되었다. 쿠폰(coupon)은 도면5에서 나타나는 치수에 따라 판으로부터 잘렸다.

[0100] 100kN 로드 셀을 포함한 Zwick 실험 기계를 사용하여 쿠폰을 실험하였다. 쿠폰은 탄성 불안정성 문제를 피하

기 위해 각 끝d1 고정되었다. 0.8mm/min의 연속 크로스헤드 속도(constant crosshead speed)가 쿠톤을 로드하는데 사용되었다.

[0101] 실험의 마지막에 OHC 값이 다음의 식에 따라 얻어졌다:

$$\text{OHCst} = (\text{최대 로드값}) / (\text{총면적})$$

[0103] 여기서:

$$\text{OHCst} = \text{OHC} \text{ 강도}$$

[0105] 로드 = 최대 로드

[0106] 총면적 = 쿠톤 넓이와 쿠톤 두께를 곱하여 얻어진 면적

[0107] 실험 결과:

$$\text{OHC} = 470 \text{ MPa}$$

실시예2

[0110] 수지 혼합물은 표2에 설명된 성분을 사용하여 제조되었다:

표 2

| 성분 ID | 성분 | 상표 이름 | 양 |
|-------|--|--------------------|-------|
| 1 | 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 (tetraglycidylidiaminodiphenylmethane) | Araldite MY721 | 15.19 |
| 2 | 트리글리시딜-p-아미노페놀 (triglycidyl-p-aminophenol) | Araldite MY0510 | 35.45 |
| 3 | 3-3'-디아미노디페닐су阜ون (3-3'-diaminodiphenylsulfone) | 33DDS | 23.55 |
| 4 | PES:PEES 공중합체 | 내부 제품 | 20.81 |
| 5 | 예비 형성된 가교된 고분자 입자 | DuoMod DP5045 | 5 |

[0112] 실시예1에서 설명된 것과 같은 제조 방법이 사용되었다. 성분5는 막서 용기로부터 방출되기 전에 수지 혼합물에 분산되었다. 수지 혼합물은 그 후 평방 미터당 51gram으로 필름이 형성되었다. 두개의 필름 및 강화 섬유는 그 후 프리프레그 재료를 얻기 위해 결합되었다. 프리프레깅(pregregging) 상 중에, 입자는 프리프레그 재료 표면에 입자를 집중시키면서 탄소 섬유를 통해 일부 또는 전체 여파를 거친다. 쿠톤은 실시예1에 설명된 절차에 따라 제조되고, 기계조작되며 실험되었다.

[0113] 실험 결과

$$\text{OHC} = 499 \text{ MPa}$$

[0115] CAI를 측정하기 위해, 쿠톤은 낙추식 충격 시험(drop weight impact test)을 사용하여 25J에서 충격을 받았다. 충격기 노奥斯(impactor nose)는 $16 \pm 0.5 \text{ mm}$ 의 직경 및 $8 \pm 0.25 \text{ mm}$ 의 반구 반지름을 가졌다. CAI 실험은 200kN 로드 셀을 결합한 Zwick 실험 기계를 사용하여 수행되었다. 쿠톤의 말단 로드(end loading)를 가능하게 하는 풀립 지그(antibucking jig)는 근거 없는 실험의 위험을 줄이기 위해 사용되었다. 0.5mm/min의 연속 크로스헤드 속도가 쿠톤을 로드하는데 사용되었다.

[0116] 실험 결과

$$\text{CAI} = 259 \text{ MPa}$$

[0118] 결과에 대한 증거로서, 시스템은 높은 충격 후 내압 강도를 나타냈다.

실시예3

[0120] 수지 혼합물은 표3에 설명된 성분을 사용하여 제조되었다.

표 3

| 성분 ID | 성분 | 상표 이름 | 양 |
|-------|--|-----------------|-------|
| 1 | 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 (tetraglycidylaminodiphenylmethane) | Araldite MY721 | 14.36 |
| 2 | 트리글리시딜-p-아미노페놀 (triglycidyl-p-aminophenol) | Araldite MY0510 | 33.51 |
| 3 | 3-3'-디아미노디페닐су阜 (3-3'-diaminodiphenylsulfone) | 33DDS | 22.26 |
| 4 | PES:PEES 공중합체 | 내부 제품 | 23.38 |
| 5 | 폴리 에테르 케톤 케톤 (poly ether ketone ketone) (25 μm 평균 직경- 제트밀된 입자) | 내부 제품 | 6.5 |

[0122] 실시예1에 설명된 것과 같은 제조 방법이 DP5045 대신 PEKK 입자로 사용되었다. 쿠론은 실시예1에 설명된 절차에 따라 제조되고, 기계조작되며, 실험되었다.

[0123] 실험 결과

[0124] OHC = 508MPa

[0125] 실시예4

[0126] 실시예2 및 실시예3의 재료가 다음의 설계(표4)에 따라 사용되었다:

표 4

| | |
|-----|------|
| 재료A | 실시예2 |
| 재료B | 실시예3 |

[0128] 프리프레그 재료는 다음의 적층 순서, [+45/90/-45/0/0/+45/0/-45/0/0]를 사용하여 판을 레이업하는데 사용되었다. 다음의 프리프레그 재료 플라이 방향은 레이업(표5)하는데 사용되었다:

표 5

| 층 방향 | 재료 |
|--------------|-----|
| +45, -45, 90 | 재료A |
| 0 | 재료B |

[0130] 실시예1에 사용된 것과 같은 절차가 쿠론을 경화하고 기계조작하며, 실험하는데 사용되었다.

[0131] 결과:

[0132] OHC = 555MPa

[0133] 실시예5

[0134] 수지 혼합물은 표6에 설명된 성분을 사용하여 제조되었다:

표 6

| 성분 ID | 성분 | 상표 이름 | 양 |
|-------|---|-----------------|-------|
| 1 | 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 (tetraglycidylaminodiphenylmethane) | Araldite MY721 | 25.53 |
| 2 | 트리글리시딜-m-아미노페놀 (triglycidyl-m-aminophenol) | Araldite MY0600 | 25.53 |
| 3 | 3-3'-디아미노디페닐су阜 (3-3'-diaminodiphenylsulfone) | 33' DDS | 28.94 |

| | | | |
|---|---------|-------|----|
| 4 | PES 중합체 | 5003P | 20 |
|---|---------|-------|----|

[0136] 성분1과 2는 이축 믹서의 용기에 넣어졌다. 성분4가 첨가되었다. 수지 혼합물은 120°C까지 가열되었고 성분4가 완전히 용해될 때까지 저어졌다. 온도는 70°C지 낮아졌고, 성분3이 수지 혼합물에 첨가되었다. 성분3은 수지 혼합물에 분산되거나 용해되었다. Toho Tenax(일본)으로부터의 중간 계수 강화 탄소 섬유 IMS 12k는, 평방 미터 당 190gram의 강화 섬유 면적 무게로 단방향 섬유를 생성하는데 사용되었다. 수지 혼합물은 평방 미터당 51gram의 면적 무게로 필름이 형성되었다. 두개의 필름은 프리프레그 재료를 내기 위해 강화섬유와 결합되었다.

[0137] 프리프레그 재료는 다음의 적층 순서(stacking sequence), [+45/90/-45/0/0/+45/0/-45/0/0]를 사용하여 판에 쌓였고, 그 후 오토클레이브에서 경화되었다. 경화 중에 온도는 2°C/min 내지 180°C/min의 속도로 증가되었다. 180°C에서 2h동안 머무른 후에, 판은 약 3°C/min에서 상온으로 냉각되었다. 6.5Bar 압력이 경화 순환 중에 판에 적용되었다. 쿠폰은 도면5에서 나타나는 치수에 따라 판으로부터 잘렸다.

[0138] 100kN 로드 셀을 포함한 Zwick 실험 기계를 사용하여 쿠폰을 실험하였다. 쿠폰은 탄성 불안정성 문제를 피하기 위해 각 끝이 고정되었다. 0.8mm/min의 연속 크로스헤드 속도가 쿠폰을 로드하는데 사용되었다.

[0139] 실험의 마지막에 OHC 값이 다음의 식에 따라 얻어졌다:

$$\text{OHCst} = (\text{최대 로드값}) / (\text{총면적})$$

[0141] 여기서:

$$\text{OHCst} = \text{OHC} \text{ 강도}$$

[0143] 로드 = 최대 로드

[0144] 총면적 = 쿠폰 넓이와 쿠폰 두께를 곱하여 얻어진 면적

[0145] 실험 결과:

$$\text{OHC} = 430\text{MPa}$$

실시예6

[0148] 수지 혼합물은 표7에 설명된 성분을 사용하여 제조되었다:

표 7

| 성분 ID | 성분 | 상표 이름 | 양 |
|-------|--|--------------------|-------|
| 1 | 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 (tetraglycidylidiaminodiphenylmethane) | Araldite MY721 | 24.25 |
| 2 | 트리글리시딜-m-아미노페놀 (triglycidyl-m-aminophenol) | Araldite MY0600 | 24.25 |
| 3 | 3-3'-디아미노디페닐су阜 (3-3'-diaminodiphenylsulfone) | 33DDS | 27.49 |
| 4 | PES 고분자 | 5003P | 19.00 |
| 5 | 예비 형성된 가교된 고분자 입자 | DuoMod DP5045 | 5 |

[0150] 실시예5에서 설명된 것과 같은 제조 방법이 사용되었다. 성분5는 믹서 용기로부터 방출되기 전에 수지 혼합물에 분산되었다. 수지 혼합물은 그 후 평방 미터당 51gram으로 필름이 형성되었다. 두개의 필름 및 강화 섬유는 그 후 프리프레그 재료를 얻기 위해 결합되었다. 프리프레깅(prereggeling) 상 중에, 입자는 프리프레그 재료 표면에 입자를 집중시키면서 탄소 섬유를 통해 일부 또는 전체 여과를 거친다. 쿠폰은 실시예1에 설명된 절차에 따라 제조되고, 기계조작되며 실험되었다.

[0151] 실험 결과:

$$\text{OHC} = 432\text{MPa}$$

[0153] 실시예7

[0154] 수지 혼합물은 표8에 설명된 성분을 사용하여 제조되었다:

표 8

| 성분 ID | 성분 | 상표 이름 | 양 |
|-------|--|--------------------|-------|
| 1 | 테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 (tetraglycidyl diaminodiphenylmethane) | Araldite MY721 | 23.87 |
| 2 | 트리글리시딜-m-아미노페놀 (triglycidyl-m-aminophenol) | Araldite MY0600 | 23.87 |
| 3 | 3-3'-디아미노디페닐су폰 (3-3'-diaminodiphenylsulfone) | 33DDS | 27.06 |
| 4 | PES 중합체 | 5003P | 18.70 |
| 5 | 폴리 에테르 캐톤 캐톤 (poly ether ketone ketone) (25 μm 평균 직경- 제트밀된 입자) | 내부 제품 | 6.5 |

[0156] 실시예6에 설명된 것과 같은 제조 방법이 DP5045 대신 PEKK 입자로 사용되었다. 쿠톤은 실시예5에 설명된 절차에 따라 제조되고, 기계조작되며, 실험되었다.

[0157] 실험 결과

[0158] OHC = 433MPa

[0159] 실시예8

[0160] 실시예6 및 실시예7의 재료가 다음의 설계(표9)에 따라 사용되었다:

표 9

| | |
|------|------|
| 재료A' | 실시예6 |
| 재료B' | 실시예7 |

[0162] 프리프레그 재료는 다음의 적층 순서, [+45/90/-45/0/0/+45/0/-45/0/0]를 사용하여 판을 레이업하는데 사용되었다. 다음의 프리프레그 재료 플라이 방향은 레이업(표10)하는데 사용되었다.

표 10

| 층 방향 | 재료 |
|--------------|------|
| +45, -45, 90 | 재료A' |
| 0 | 재료B' |

[0164] 실시예5에 사용된 것과 같은 절차가 쿠톤을 경화하고 기계조작하며, 실험하는데 사용되었다.

[0165] 결과:

[0166] OHC = 438MPa

[0167] 비교예1

[0168] 실시예1 및 실시예2의 결과는 표11에서 비교된다. 표에 의해 증명되듯, DP5045의 사용은, 문헌(Eric N. Gilbert, Brian S. Hayes, James C. Seferis, Composites: Part A 34(2003) 245-252)에서 광범위하게 보고하고 있듯이, 박리를 저해하기 위해 사용되는 입자의 능력 덕분에 OHC 수행의 향상을 일으켰다. 이는 또한 높은 CAI 수행이 달성될 수 있는 본 메카니즘 덕분이기도 하다.

표 11

| | | |
|--------|------|--------|
| [0169] | 실시예1 | 470MPa |
| | 실시예2 | 499MPa |

비교예2

[0171] 실시예1 및 실시예3의 결과는 표12에서 비교된다. 표에서 볼 수 있듯, PEKK의 사용은, 꺽임 밴드 및 박리 진전과 함께 개입하는 입자의 능력 덕분에 OHC 수행의 향상을 일으켰다.

표 12

| | | |
|--------|------|--------|
| [0172] | 실시예1 | 470MPa |
| | 실시예3 | 508MPa |

비교예3

[0174] 실시예1, 실시예2, 실시예3, 및 실시예4의 결과는 표13에서 비교된다. 결과에서 증명되었듯, 프리프레그 재료 플라이 방향이 실시예4에 설명된 것처럼 사용될 때, OHC에 관한한 최상의 수행이 이루어졌다. 이는 실시예4에서, 프리프레그 재료 선택 및 프리프레그 재료 플라이 방향이 OHC를 최대화하기 위해 맞춰졌기 때문이다.

표 13

| | | |
|--------|------|--------|
| [0175] | 실시예1 | 470MPa |
| | 실시예2 | 499MPa |
| | 실시예3 | 508MPa |
| | 실시예4 | 555MPa |

비교예4

[0177] 실시예5 및 실시예6의 결과는 표14에서 비교된다. 표에 의해 증명되듯, DP5045의 사용은, 박리를 저해하기 위해 사용되는 입자의 능력 덕분에 OHC 수행의 향상을 일으켰다. 이는 또한 높은 CAI 수행이 달성될 수 있는 본 메카니즘 덕분이기도 하다.

표 14

| | | |
|--------|------|--------|
| [0178] | 실시예5 | 430MPa |
| | 실시예6 | 432MPa |

비교예5

[0180] 실시예1 및 실시예3의 결과는 표15에서 비교된다. 표에서 볼 수 있듯, PEKK의 사용은, 꺽임 밴드 및 박리 진전과 함께 개입하는 입자의 능력 덕분에 OHC 수행의 향상을 일으켰다.

표 15

| | | |
|--------|------|--------|
| [0181] | 실시예1 | 470MPa |
| | 실시예3 | 508MPa |

비교예6

[0183] 실시예5, 실시예6, 실시예7, 및 실시예8의 결과는 표16에서 비교된다. 결과에서 증명되듯, 프리프레그 재료 플라이 방향이 실시예8에 설명된 것처럼 사용될 때, OHC에 관한한 최상의 수행이 이루어졌다. 이는 실시예8에서, 프리프레그 재료 선택 및 프리프레그 재료 플라이 방향이 OHC를 최대화하기 위해 맞춰졌기 때문이다.

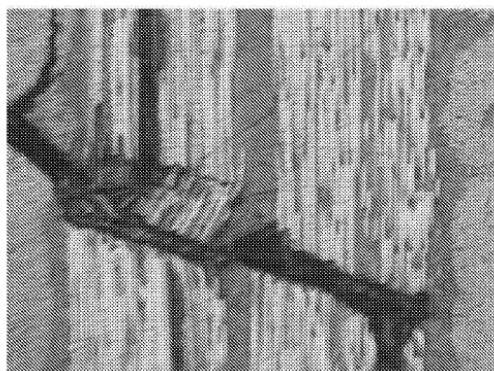
표 16

[0184]

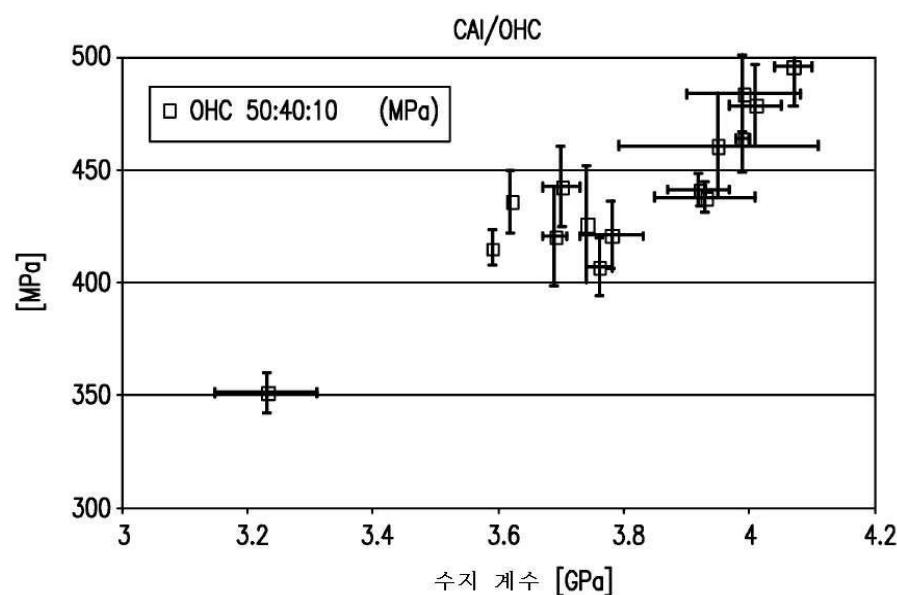
| | |
|-------|--------|
| 실시 예5 | 430MPa |
| 실시 예6 | 432MPa |
| 실시 예7 | 433MPa |
| 실시 예8 | 438MPa |

도면

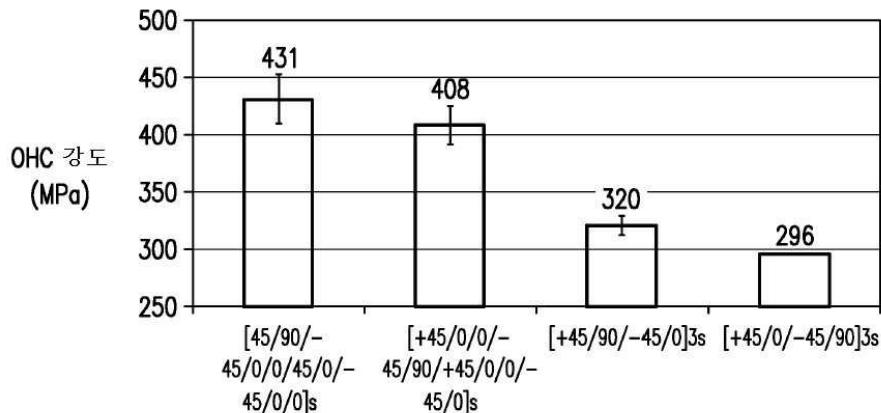
도면1



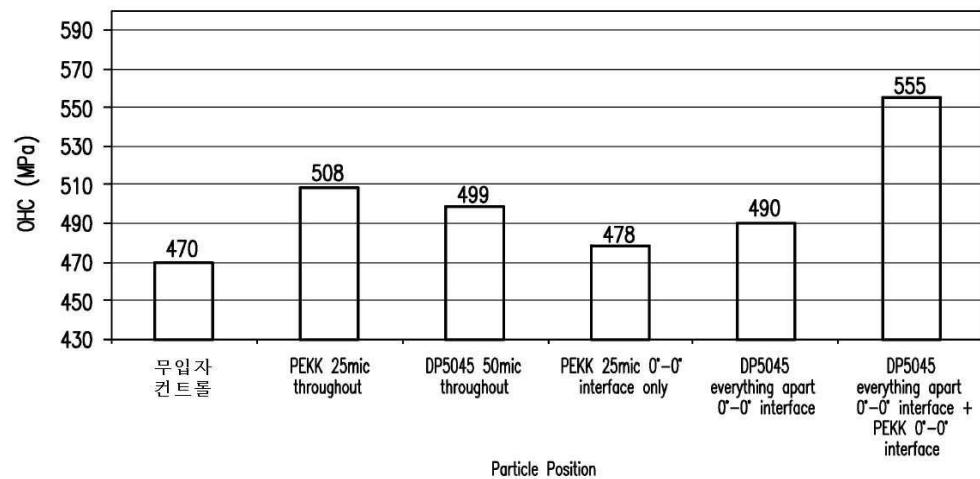
도면2



도면3



도면4



도면5

